

AN 11910090 CA
TI Orientation nonlinear optical material containing carboxylic acid derivative and its manufacture

IN derivative and the minor
Takuya, Yutaka; Shamoto, Naomichi; Sugihara, Okinari
Takao, Japan

AK TAKIJI ICHI, Japan
1960-1961 Tokyo, Japan

SC 8pm. Kokai TOKYO KOMI 3 pp

CODEX 3130A

27 Patent

二二

FAN. CNT 2

PATENT NO.:

— — — — —

ET CP 051732

OS MAPPAT 119:170:190

(19) 日本特許庁 (JP)

(22) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-173206

43公開日 平成5年1月12日

(51) Int.Cl.
G 02 F 1/35

識別記号
504
序文類理番号
7246-2K

F:

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-354458

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(22) 出願日 平成3年(1991)12月20日

(72) 発明者 竹谷 豊

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人
株式会社東京研究センター内

(72) 発明者 町本 尚道

静岡県浜松市増楽町2578

(72) 発明者 杉原 賢浩

静岡県浜松市木戸町615-501

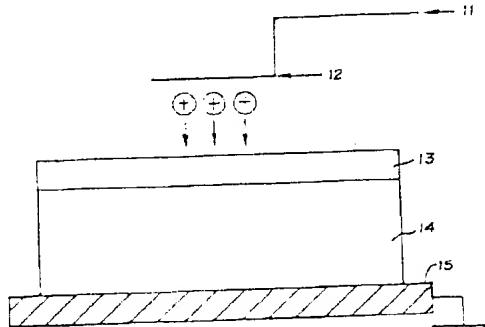
(74) 代理人 弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 配向非線形光学素子

(57) 【要約】

【目的】 入射させるレーザ光の波長を変化させる第二高調波発生現象を中心とする非線形光学現象が顕著である、コロナ放電でポリマー担持体中の双極子の配向が揃ったカルボン酸誘導体のフィルム状の非線形光学材料とその製造方法。

【構成】 $\text{CH}=\text{CH}$ 二重結合連鎖を主骨格に含む、シアノカルボン酸誘導体のポリオレフィンフィルム中の配向の増強と、それに伴う第二高調波の発生効率の向上した現象に関する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 本線形光学特性を発現するする化合物が膜厚導体中に含有されており、かつ当該化合物が該導体指向性において双極子モーメントの方向が該導体指向に配向する。

R: 一A₁—C(=O)R₁—C(=O)R₂—A₂—C(=O)R₃—A₃—C(=O)R₄—A₄—C(=O)R₅—A₅—C(=O)R₆—A₆—C(=O)R₇—A₇—C(=O)R₈—A₈—C(=O)R₉—A₉—C(=O)R₁₀—A₁₀—C(=O)R₁₁—A₁₁—C(=O)R₁₂—A₁₂—C(=O)R₁₃—A₁₃—C(=O)R₁₄—A₁₄—C(=O)R₁₅—A₁₅—C(=O)R₁₆—A₁₆—C(=O)R₁₇—A₁₇—C(=O)R₁₈—A₁₈—C(=O)R₁₉—A₁₉—C(=O)R₂₀—A₂₀—C(=O)R₂₁—A₂₁—C(=O)R₂₂—A₂₂—C(=O)R₂₃—A₂₃—C(=O)R₂₄—A₂₄—C(=O)R₂₅—A₂₅—C(=O)R₂₆—A₂₆—C(=O)R₂₇—A₂₇—C(=O)R₂₈—A₂₈—C(=O)R₂₉—A₂₉—C(=O)R₃₀—A₃₀—C(=O)R₃₁—A₃₁—C(=O)R₃₂—A₃₂—C(=O)R₃₃—A₃₃—C(=O)R₃₄—A₃₄—C(=O)R₃₅—A₃₅—C(=O)R₃₆—A₃₆—C(=O)R₃₇—A₃₇—C(=O)R₃₈—A₃₈—C(=O)R₃₉—A₃₉—C(=O)R₄₀—A₄₀—C(=O)R₄₁—A₄₁—C(=O)R₄₂—A₄₂—C(=O)R₄₃—A₄₃—C(=O)R₄₄—A₄₄—C(=O)R₄₅—A₄₅—C(=O)R₄₆—A₄₆—C(=O)R₄₇—A₄₇—C(=O)R₄₈—A₄₈—C(=O)R₄₉—A₄₉—C(=O)R₅₀—A₅₀—C(=O)R₅₁—A₅₁—C(=O)R₅₂—A₅₂—C(=O)R₅₃—A₅₃—C(=O)R₅₄—A₅₄—C(=O)R₅₅—A₅₅—C(=O)R₅₆—A₅₆—C(=O)R₅₇—A₅₇—C(=O)R₅₈—A₅₈—C(=O)R₅₉—A₅₉—C(=O)R₆₀—A₆₀—C(=O)R₆₁—A₆₁—C(=O)R₆₂—A₆₂—C(=O)R₆₃—A₆₃—C(=O)R₆₄—A₆₄—C(=O)R₆₅—A₆₅—C(=O)R₆₆—A₆₆—C(=O)R₆₇—A₆₇—C(=O)R₆₈—A₆₈—C(=O)R₆₉—A₆₉—C(=O)R₇₀—A₇₀—C(=O)R₇₁—A₇₁—C(=O)R₇₂—A₇₂—C(=O)R₇₃—A₇₃—C(=O)R₇₄—A₇₄—C(=O)R₇₅—A₇₅—C(=O)R₇₆—A₇₆—C(=O)R₇₇—A₇₇—C(=O)R₇₈—A₇₈—C(=O)R₇₉—A₇₉—C(=O)R₈₀—A₈₀—C(=O)R₈₁—A₈₁—C(=O)R₈₂—A₈₂—C(=O)R₈₃—A₈₃—C(=O)R₈₄—A₈₄—C(=O)R₈₅—A₈₅—C(=O)R₈₆—A₈₆—C(=O)R₈₇—A₈₇—C(=O)R₈₈—A₈₈—C(=O)R₈₉—A₈₉—C(=O)R₉₀—A₉₀—C(=O)R₉₁—A₉₁—C(=O)R₉₂—A₉₂—C(=O)R₉₃—A₉₃—C(=O)R₉₄—A₉₄—C(=O)R₉₅—A₉₅—C(=O)R₉₆—A₉₆—C(=O)R₉₇—A₉₇—C(=O)R₉₈—A₉₈—C(=O)R₉₉—A₉₉—C(=O)R₁₀₀—A₁₀₀—C(=O)R₁₀₁—A₁₀₁—C(=O)R₁₀₂—A₁₀₂—C(=O)R₁₀₃—A₁₀₃—C(=O)R₁₀₄—A₁₀₄—C(=O)R₁₀₅—A₁₀₅—C(=O)R₁₀₆—A₁₀₆—C(=O)R₁₀₇—A₁₀₇—C(=O)R₁₀₈—A₁₀₈—C(=O)R₁₀₉—A₁₀₉—C(=O)R₁₁₀—A₁₁₀—C(=O)R₁₁₁—A₁₁₁—C(=O)R₁₁₂—A₁₁₂—C(=O)R₁₁₃—A₁₁₃—C(=O)R₁₁₄—A₁₁₄—C(=O)R₁₁₅—A₁₁₅—C(=O)R₁₁₆—A₁₁₆—C(=O)R₁₁₇—A₁₁₇—C(=O)R₁₁₈—A₁₁₈—C(=O)R₁₁₉—A₁₁₉—C(=O)R₁₂₀—A₁₂₀—C(=O)R₁₂₁—A₁₂₁—C(=O)R₁₂₂—A₁₂₂—C(=O)R₁₂₃—A₁₂₃—C(=O)R₁₂₄—A₁₂₄—C(=O)R₁₂₅—A₁₂₅—C(=O)R₁₂₆—A₁₂₆—C(=O)R₁₂₇—A₁₂₇—C(=O)R₁₂₈—A₁₂₈—C(=O)R₁₂₉—A₁₂₉—C(=O)R₁₃₀—A₁₃₀—C(=O)R₁₃₁—A₁₃₁—C(=O)R₁₃₂—A₁₃₂—C(=O)R₁₃₃—A₁₃₃—C(=O)R₁₃₄—A₁₃₄—C(=O)R₁₃₅—A₁₃₅—C(=O)R₁₃₆—A₁₃₆—C(=O)R₁₃₇—A₁₃₇—C(=O)R₁₃₈—A₁₃₈—C(=O)R₁₃₉—A₁₃₉—C(=O)R₁₄₀—A₁₄₀—C(=O)R₁₄₁—A₁₄₁—C(=O)R₁₄₂—A₁₄₂—C(=O)R₁₄₃—A₁₄₃—C(=O)R₁₄₄—A₁₄₄—C(=O)R₁₄₅—A₁₄₅—C(=O)R₁₄₆—A₁₄₆—C(=O)R₁₄₇—A₁₄₇—C(=O)R₁₄₈—A₁₄₈—C(=O)R₁₄₉—A₁₄₉—C(=O)R₁₅₀—A₁₅₀—C(=O)R₁₅₁—A₁₅₁—C(=O)R₁₅₂—A₁₅₂—C(=O)R₁₅₃—A₁₅₃—C(=O)R₁₅₄—A₁₅₄—C(=O)R₁₅₅—A₁₅₅—C(=O)R₁₅₆—A₁₅₆—C(=O)R₁₅₇—A₁₅₇—C(=O)R₁₅₈—A₁₅₈—C(=O)R₁₅₉—A₁₅₉—C(=O)R₁₆₀—A₁₆₀—C(=O)R₁₆₁—A₁₆₁—C(=O)R₁₆₂—A₁₆₂—C(=O)R₁₆₃—A₁₆₃—C(=O)R₁₆₄—A₁₆₄—C(=O)R₁₆₅—A₁₆₅—C(=O)R₁₆₆—A₁₆₆—C(=O)R₁₆₇—A₁₆₇—C(=O)R₁₆₈—A₁₆₈—C(=O)R₁₆₉—A₁₆₉—C(=O)R₁₇₀—A₁₇₀—C(=O)R₁₇₁—A₁₇₁—C(=O)R₁₇₂—A₁₇₂—C(=O)R₁₇₃—A₁₇₃—C(=O)R₁₇₄—A₁₇₄—C(=O)R₁₇₅—A₁₇₅—C(=O)R₁₇₆—A₁₇₆—C(=O)R₁₇₇—A₁₇₇—C(=O)R₁₇₈—A₁₇₈—C(=O)R₁₇₉—A₁₇₉—C(=O)R₁₈₀—A₁₈₀—C(=O)R₁₈₁—A₁₈₁—C(=O)R₁₈₂—A₁₈₂—C(=O)R₁₈₃—A₁₈₃—C(=O)R₁₈₄—A₁₈₄—C(=O)R₁₈₅—A₁₈₅—C(=O)R₁₈₆—A₁₈₆—C(=O)R₁₈₇—A₁₈₇—C(=O)R₁₈₈—A₁₈₈—C(=O)R₁₈₉—A₁₈₉—C(=O)R₁₉₀—A₁₉₀—C(=O)R₁₉₁—A₁₉₁—C(=O)R₁₉₂—A₁₉₂—C(=O)R₁₉₃—A₁₉₃—C(=O)R₁₉₄—A₁₉₄—C(=O)R₁₉₅—A₁₉₅—C(=O)R₁₉₆—A₁₉₆—C(=O)R₁₉₇—A₁₉₇—C(=O)R₁₉₈—A₁₉₈—C(=O)R₁₉₉—A₁₉₉—C(=O)R₂₀₀—A₂₀₀—C(=O)R₂₀₁—A₂₀₁—C(=O)R₂₀₂—A₂₀₂—C(=O)R₂₀₃—A₂₀₃—C(=O)R₂₀₄—A₂₀₄—C(=O)R₂₀₅—A₂₀₅—C(=O)R₂₀₆—A₂₀₆—C(=O)R₂₀₇—A₂₀₇—C(=O)R₂₀₈—A₂₀₈—C(=O)R₂₀₉—A₂₀₉—C(=O)R₂₁₀—A₂₁₀—C(=O)R₂₁₁—A₂₁₁—C(=O)R₂₁₂—A₂₁₂—C(=O)R₂₁₃—A₂₁₃—C(=O)R₂₁₄—A₂₁₄—C(=O)R₂₁₅—A₂₁₅—C(=O)R₂₁₆—A₂₁₆—C(=O)R₂₁₇—A₂₁₇—C(=O)R₂₁₈—A₂₁₈—C(=O)R₂₁₉—A₂₁₉—C(=O)R₂₂₀—A₂₂₀—C(=O)R₂₂₁—A₂₂₁—C(=O)R₂₂₂—A₂₂₂—C(=O)R₂₂₃—A₂₂₃—C(=O)R₂₂₄—A₂₂₄—C(=O)R₂₂₅—A₂₂₅—C(=O)R₂₂₆—A₂₂₆—C(=O)R₂₂₇—A₂₂₇—C(=O)R₂₂₈—A₂₂₈—C(=O)R₂₂₉—A₂₂₉—C(=O)R₂₃₀—A₂₃₀—C(=O)R₂₃₁—A₂₃₁—C(=O)R₂₃₂—A₂₃₂—C(=O)R₂₃₃—A₂₃₃—C(=O)R₂₃₄—A₂₃₄—C(=O)R₂₃₅—A₂₃₅—C(=O)R₂₃₆—A₂₃₆—C(=O)R₂₃₇—A₂₃₇—C(=O)R₂₃₈—A₂₃₈—C(=O)R₂₃₉—A₂₃₉—C(=O)R₂₄₀—A₂₄₀—C(=O)R₂₄₁—A₂₄₁—C(=O)R₂₄₂—A₂₄₂—C(=O)R₂₄₃—A₂₄₃—C(=O)R₂₄₄—A₂₄₄—C(=O)R₂₄₅—A₂₄₅—C(=O)R₂₄₆—A₂₄₆—C(=O)R₂₄₇—A₂₄₇—C(=O)R₂₄₈—A₂₄₈—C(=O)R₂₄₉—A₂₄₉—C(=O)R₂₅₀—A₂₅₀—C(=O)R₂₅₁—A₂₅₁—C(=O)R₂₅₂—A₂₅₂—C(=O)R₂₅₃—A₂₅₃—C(=O)R₂₅₄—A₂₅₄—C(=O)R₂₅₅—A₂₅₅—C(=O)R₂₅₆—A₂₅₆—C(=O)R₂₅₇—A₂₅₇—C(=O)R₂₅₈—A₂₅₈—C(=O)R₂₅₉—A₂₅₉—C(=O)R₂₆₀—A₂₆₀—C(=O)R₂₆₁—A₂₆₁—C(=O)R₂₆₂—A₂₆₂—C(=O)R₂₆₃—A₂₆₃—C(=O)R₂₆₄—A₂₆₄—C(=O)R₂₆₅—A₂₆₅—C(=O)R₂₆₆—A₂₆₆—C(=O)R₂₆₇—A₂₆₇—C(=O)R₂₆₈—A₂₆₈—C(=O)R₂₆₉—A₂₆₉—C(=O)R₂₇₀—A₂₇₀—C(=O)R₂₇₁—A₂₇₁—C(=O)R₂₇₂—A₂₇₂—C(=O)R₂₇₃—A₂₇₃—C(=O)R₂₇₄—A₂₇₄—C(=O)R₂₇₅—A₂₇₅—C(=O)R₂₇₆—A₂₇₆—C(=O)R₂₇₇—A₂₇₇—C(=O)R₂₇₈—A₂₇₈—C(=O)R₂₇₉—A₂₇₉—C(=O)R₂₈₀—A₂₈₀—C(=O)R₂₈₁—A₂₈₁—C(=O)R₂₈₂—A₂₈₂—C(=O)R₂₈₃—A₂₈₃—C(=O)R₂₈₄—A₂₈₄—C(=O)R₂₈₅—A₂₈₅—C(=O)R₂₈₆—A₂₈₆—C(=O)R₂₈₇—A₂₈₇—C(=O)R₂₈₈—A₂₈₈—C(=O)R₂₈₉—A₂₈₉—C(=O)R₂₉₀—A₂₉₀—C(=O)R₂₉₁—A₂₉₁—C(=O)R₂₉₂—A₂₉₂—C(=O)R₂₉₃—A₂₉₃—C(=O)R₂₉₄—A₂₉₄—C(=O)R₂₉₅—A₂₉₅—C(=O)R₂₉₆—A₂₉₆—C(=O)R₂₉₇—A₂₉₇—C(=O)R₂₉₈—A₂₉₈—C(=O)R₂₉₉—A₂₉₉—C(=O)R₃₀₀—A₂₉₀—C(=O)R₃₀₁—A₂₉₁—C(=O)R₃₀₂—A₂₉₂—C(=O)R₃₀₃—A₂₉₃—C(=O)R₃₀₄—A₂₉₄—C(=O)R₃₀₅—A₂₉₅—C(=O)R₃₀₆—A₂₉₆—C(=O)R₃₀₇—A₂₉₇—C(=O)R₃₀₈—A₂₉₈—C(=O)R₃₀₉—A₂₉₉—C(=O)R₃₁₀—A₃₀₀—C(=O)R₃₁₁—A₃₀₁—C(=O)R₃₁₂—A₃₀₂—C(=O)R₃₁₃—A₃₀₃—C(=O)R₃₁₄—A₃₀₄—C(=O)R₃₁₅—A₃₀₅—C(=O)R₃₁₆—A₃₀₆—C(=O)R₃₁₇—A₃₀₇—C(=O)R₃₁₈—A₃₀₈—C(=O)R₃₁₉—A₃₀₉—C(=O)R₃₂₀—A₃₁₀—C(=O)R₃₂₁—A₃₁₁—C(=O)R₃₂₂—A₃₁₂—C(=O)R₃₂₃—A₃₁₃—C(=O)R₃₂₄—A₃₁₄—C(=O)R₃₂₅—A₃₁₅—C(=O)R₃₂₆—A₃₁₆—C(=O)R₃₂₇—A₃₁₇—C(=O)R₃₂₈—A₃₁₈—C(=O)R₃₂₉—A₃₁₉—C(=O)R₃₃₀—A₃₂₀—C(=O)R₃₃₁—A₃₂₁—C(=O)R₃₃₂—A₃₂₂—C(=O)R₃₃₃—A₃₂₃—C(=O)R₃₃₄—A₃₂₄—C(=O)R₃₃₅—A₃₂₅—C(=O)R₃₃₆—A₃₂₆—C(=O)R₃₃₇—A₃₂₇—C(=O)R₃₃₈—A₃₂₈—C(=O)R₃₃₉—A₃₂₉—C(=O)R₃₄₀—A₃₃₀—C(=O)R₃₄₁—A₃₃₁—C(=O)R₃₄₂—A₃₃₂—C(=O)R₃₄₃—A₃₃₃—C(=O)R₃₄₄—A₃₃₄—C(=O)R₃₄₅—A₃₃₅—C(=O)R₃₄₆—A₃₃₆—C(=O)R₃₄₇—A₃₃₇—C(=O)R₃₄₈—A₃₃₈—C(=O)R₃₄₉—A₃₃₉—C(=O)R₃₅₀—A₃₄₀—C(=O)R₃₅₁—A₃₄₁—C(=O)R₃₅₂—A₃₄₂—C(=O)R₃₅₃—A₃₄₃—C(=O)R₃₅₄—A₃₄₄—C(=O)R₃₅₅—A₃₄₅—C(=O)R₃₅₆—A₃₄₆—C(=O)R₃₅₇—A₃₄₇—C(=O)R₃₅₈—A₃₄₈—C(=O)R₃₅₉—A₃₄₉—C(=O)R₃₆₀—A₃₅₀—C(=O)R₃₆₁—A₃₅₁—C(=O)R₃₆₂—A₃₅₂—C(=O)R₃₆₃—A₃₅₃—C(=O)R₃₆₄—A₃₅₄—C(=O)R₃₆₅—A₃₅₅—C(=O)R₃₆₆—A₃₅₆—C(=O)R₃₆₇—A₃₅₇—C(=O)R₃₆₈—A₃₅₈—C(=O)R₃₆₉—A₃₅₉—C(=O)R₃₇₀—A₃₆₀—C(=O)R₃₇₁—A₃₆₁—C(=O)R₃₇₂—A₃₆₂—C(=O)R₃₇₃—A₃₆₃—C(=O)R₃₇₄—A₃₆₄—C(=O)R₃₇₅—A₃₆₅—C(=O)R₃₇₆—A₃₆₆—C(=O)R₃₇₇—A₃₆₇—C(=O)R₃₇₈—A₃₆₈—C(=O)R₃₇₉—A₃₆₉—C(=O)R₃₈₀—A₃₇₀—C(=O)R₃₈₁—A₃₇₁—C(=O)R₃₈₂—A₃₇₂—C(=O)R₃₈₃—A₃₇₃—C(=O)R₃₈₄—A₃₇₄—C(=O)R₃₈₅—A₃₇₅—C(=O)R₃₈₆—A₃₇₆—C(=O)R₃₈₇—A₃₇₇—C(=O)R₃₈₈—A₃₇₈—C(=O)R₃₈₉—A₃₇₉—C(=O)R₃₉₀—A₃₈₀—C(=O)R₃₉₁—A₃₈₁—C(=O)R₃₉₂—A₃₈₂—C(=O)R₃₉₃—A₃₈₃—C(=O)R₃₉₄—A₃₈₄—C(=O)R₃₉₅—A₃₈₅—C(=O)R₃₉₆—A₃₈₆—C(=O)R₃₉₇—A₃₈₇—C(=O)R₃₉₈—A₃₈₈—C(=O)R₃₉₉—A₃₈₉—C(=O)R₄₀₀—A₃₉₀—C(=O)R₄₀₁—A₃₉₁—C(=O)R₄₀₂—A₃₉₂—C(=O)R₄₀₃—A₃₉₃—C(=O)R₄₀₄—A₃₉₄—C(=O)R₄₀₅—A₃₉₅—C(=O)R₄₀₆—A₃₉₆—C(=O)R₄₀₇—A₃₉₇—C(=O)R₄₀₈—A₃₉₈—C(=O)R₄₀₉—A₃₉₉—C(=O)R₄₁₀—A₄₀₀—C(=O)R₄₁₁—A₄₀₁—C(=O)R₄₁₂—A₄₀₂—C(=O)R₄₁₃—A₄₀₃—C(=O)R₄₁₄—A₄₀₄—C(=O)R₄₁₅—A₄₀₅—C(=O)R₄₁₆—A₄₀₆—C(=O)R₄₁₇—A₄₀₇—C(=O)R₄₁₈—A₄₀₈—C(=O)R₄₁₉—A₄₀₉—C(=O)R₄₂₀—A₄₁₀—C(=O)R₄₂₁—A₄₁₁—C(=O

3
めにカルボン酸類はそこまでは二次の非線形光学活性になることはない。高度の分子性を利用して機能素子として用いるための大きな障害にならことが多かった。このような問題点を克服するために鉛素検討を進めた結果、電界を印加することでカルボン酸を主成分とする非線形光学材料分子の配向を制御することが認められ、本発明に到達したものである。

【0005】即ち本発明は、非線形光学特性を有するカルボン酸の双極子モーメントで印加し、該材料を拘束する担体の膜厚方向に配向させることを特徴とする配向非線形光学素子に関するものである。

【0011】【但しRは、0.1または2を表す。Aは、炭素数3～14の芳香族基を表す。R₁は、R₁、R₂、N₁で表されるアミノ基、及び、そのハロゲン化水素基、R₃、R₄で表されるニーエル基、R₅、S₁で表されるチオエーテル基、シアノ基、—COOR₆または—OCOR₆で表されるエスチル基、—CQ₇NR₈、R₉、—NR₁₀で表されるアミド基、—R₁₁で表される炭化水素基（R₁₁は、同一または異なる炭素数1～8の1価の炭化水素基、または水素原子を表す）から選ばれる官能基であり、Bは、—COH、—OH、R₁₂、—NHR₁₃で表されるカルボン酸並びに、アミド、エフテルの官能基である。（R₁₃、R₁₄はそれぞれ、同一または異なり、炭素数1から炭素数12の1価の炭化水素基を表す】で表されるカルボン酸誘導体である。

【0012】かかる材料の合成については、例えば、特開平3-245230号公報（平成1年9月29日公開）に示されるように、芳香族アルデヒドと活性メチレン化合物との反応で得られるヒューシノアクリル酸化合物が該当する。カルボン酸誘導体は、酸の水素結合のために結晶化する際に対称に配置した構造となるために、一般的に結晶化されたものは二次の非線形光学特性は発現しない。従って、この酸を単純に以下に述べるポリマー担持体に溶解、分子分散させただけでは、二次の非線形光学特性を期待できない。

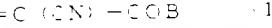
【0013】これらのカルボン酸誘導体類は、一般に高分子材料に溶解、または分散される。このカルボン酸を担持する材料としては、そのガラス転移点が40℃以上200℃以下であることが好ましい。

【0014】かかる温度よりも低いガラス転移点のポリマーを用いると、室温でもポリマーが動きやすいため、溶解されたカルボン酸誘導体も動きやすく、一旦配向された分子の配向安定性が悪く時間と共に乱雑な配向に戻り、非線形光学現象の端端な減衰が生起する。一方、200℃以上のガラス転移点を有するポリマーを用いると、カルボン酸誘導体を溶解、分散させるとときに高温度で実施することが必要となり、その際非線形光学特性を発現するカルボン酸材料の一部が、分解、化学変性を生ずることがあり、本来的に材料の変質の発生により、非線形光学特性が顕在化しないことが多く、好ましくない。

4
*カルボン酸の双極子モーメントで印加し、該材料を拘束する担体の膜厚方向に配向させることを特徴とする配向非線形光学素子に関するものである。

【0015】ここで述べる非線形光学特性を有するカルボン酸誘導体としては、下記一般式（1）

【0016】



【0015】従って担体として用いられるポリマーは上記のような熱的性を有すると共に、担体の機能として、前記カルボン酸誘導体を均一に溶解、分子レベルで分散させることができることが必須であり、かかる目的のためには、カルボン酸誘導体を溶解する溶媒にポリマーも均一溶解することが好ましい。かかる、担持体材料としては、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリアクリルメタクリレート、ポリブチルアクリレート、らのポリメタクリレート、ポリアクリレート類、ポリスチレン、ポリスチレン-マレイン酸無水物共重合体、ポリアルファメチルスチレン等のポリスチレン誘導体類、ポリ弗化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、等のハロゲン含有ポリオレフィン類等を挙げることができるが、透明性、製膜安定性の観点から、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリブチルアクリレート、らのポリメタクリレート、ポリアクリレート類が好ましく用いられる。

【0016】非線形光学活性のカルボン酸誘導体の双極子モーメントの方向をポリマー担持体の膜厚方向に配向する方法としては、直流電場の印加が好ましいが、この高電場の印加方法としては、ポリマー担持体が有効に帶電すればよく、各種の方法が考えられるが、コロナ放電による方法を用いると容易に達成することが可能となる。コロナ放電とは、図1に示した通り平板状電極1-5と針状電極1-2との間に、直流電源1-1により高電圧、例えば1KV以上、好ましくは5～12KVの電圧を印加して、コロナ放電を発生させ、該ポリマー担持体1-3を帯電させるものである。

【0017】この時の現象としては、空気中の分子がイオン化して、平板電極の方向にイオンが飛翔し、結果的にポリマー担持体にイオンが多數蓄積され、上部電極とポリマー担持体表面とが電位が等しくなるまで放電が継続することになる。この間、担持体表面1-3と平板電極1-5の間には、印加した電位差が生じており、担持体中の非線形光学材料のカルボン酸誘導体は電場と平行にその双極子モーメントが保持されることになる。即ち、ポリマー担持体膜厚方向に、配向が捕らう形になる。

【0018】このようなポリマーを担体として、コロナ放電により有機分子の配向を捕え、対称中心を崩して第二高調波発生を行っている例として、デスバースレッド

ー】(Disperse Red 1)と呼ばれるアゾ系色素での例よりニトロアニリンの例がある。それらは例えば、雑誌アブトロニクス(1970年)、3号、128頁に記載され、妹尾巖らの「高分子非線形光学材料」、あるいは、雑誌のPLUS E(1980年)12月号、119頁に記載の佐々木啓允の「ポリマーの光導波路への応用」等に詳細に解説されている。

【0019】このニコナ放電においては、一方の極は、必ずしも針状である必要性がなく、線状でもここに示した目的に合致するもので、むしろポリマー担持体に均等な電場の印加が効果的に発現するために、より星ましい場合もある。

【0020】分子の配向の確認は、上記ニコナ放電したポリマー担持体を回転させながら、入射光の偏光の方向を変化させて、二次の高調波を観測することでも確認できるし、あるいは、電子スペクトルの測定を偏光の方向依存性を測定することで、確認できる。

【0021】以下、実施例により本発明を詳述する。

【0022】

【実施例1及び比較例1】非線形光学特性を有するカルボン酸として、4-ジメチルアミノフェニル-2-シアノベンタジエン酸塩酸塩を、オリメチルメタクリレート(ジェネラルサイエンス社)(相対重量比2.5:1.0)と共に、メチルイソブチルケトンに溶解させ、これを1分間3000回転のスピンドローターで製膜し、膜厚1ミクロンの薄膜を、バイレックスガラス基板上に作成

した。このガラス基板を、図1に示すような半板電極の上に置き、片側の線状電極の下を図のところに静置して9.5mに加熱しながら、1.1kVの電界を印加した。この状態でニコナ放電を行った。冷却後、このガラス基板を回転板に固定し、図2に示すような評価装置で入射角度を変化しながら、N2CO-YAGレーザの1.06μmの波長の基本光を入射して、ポリマー担持体裏側から発光する波長0.53μmの第二高調波を測定した。この時、基本波に入射角度を回転させながら変化した時の、第二高調波発生の入射角度の依存性を測定したところ、図3に示すように、入射角度が大きくなるにつれて、その強度は増大し、90°での第二高調波発生が最大である傾向を示した。このことから、明らかに非線形光学材料の双極子の方向が、膜面に垂直に配列されていることが確認できた。

【0023】この第二高調波発生強度の大きさは5pW/Vであった。

【0024】比較例として、ディスパース・レッドー1を対ポリマー重量比5:1.0とし上記と同様に行つたところ、第二高調波発生強度は6pW/Vであった。

【0025】

【実施例2~6及び比較例2】実施例1と同様の実験を行い、いずれも第二高調波の発生が観測され、配向が確認された。

【0026】

【表1】

ポリマー：ポリメチルメタクリレート

実施例	カルボン酸誘導体	ポリマー・配向の有無	
		重量比	
2	4-ジメチルアミノフェニル -2-シアノベンタジエン酸 アリールエスチル	1.5	有り
3	6-フェニル-2-シアノ -ヘプタトリエン酸	1.0	有り
4	6-フェニル-2-シアノ -ヘプタトリエン酸 ベンジルアミド	1.0	有り
5	4-メトキシフェニル-2- シアノアクリル酸	1.0	有り
6	4-ジメチルアミノフェニル -2-シアノベンタジエン酸	2	有り
比較例 2	4-メトキシフェニル-2- シアノアクリル酸	1.0	（電界印加せず）無し

【図面の簡単な説明】

【図1】コロナ放電の概略を示す。

【図2】測定評価装置の概略を示す。

【図3】ポリマーフィルムの第二高調波発生強度の入射
角度依存性を示す。

【符号の説明】

1 1 高電圧電源

1 2 ワイラー

1 3 ポリマー

1 4 基板

1 5 平板電極

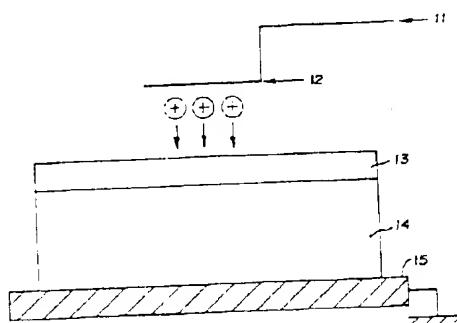
2 1 入射光源

30 2 2 ポリマー基板

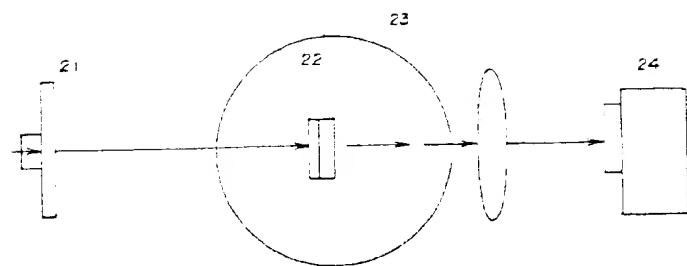
2 3 回転ステージ

2 4 SHG検知器

【図1】



〔図2〕



〔図3〕

